

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-129632

(43)Date of publication of application : 16.05.1997

(51)Int.Cl.

H01L 21/316  
H01L 29/78

(21)Application number : 07-287484

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 06.11.1995

(72)Inventor : NAKANISHI TOSHIRO  
TAMURA YASUYUKI  
OKUBO SATOSHI  
WATANABE SATORU  
IRINO KIYOSHI

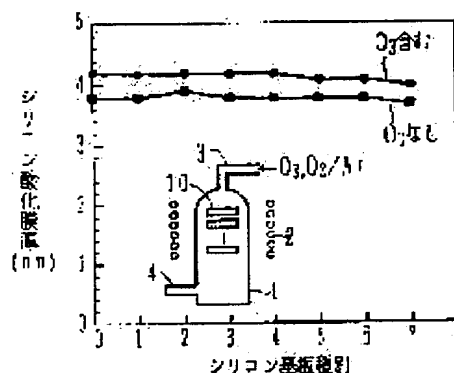
## (54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To form an oxide film of good quality having a long secular dielectric breakdown life by a method wherein the surface of the material to be treated is brought into contact with the mixed gas containing at least ozone and inert gas under atmospheric pressure.

**SOLUTION:** A process, with which the surface of the material 10 to be treated is oxidized by bringing it into contact with the mixed gas containing at least ozone and inert gas under atmospheric pressure, is provided. A silicon substrate 10, which was washed by ammonia, hydrogen peroxide, fluoric acid and nitric acid, for example, is put in a quartz pipe 1, heated up and substrate temperature is raised to 800°C. Also, ozone is grown by feeding oxygen gas, which is purified by cooling it to -90°C or lower, to an ozonizer, and the mixed gas of ozone concentration of 4 to 5 volumetric% is obtained.

The O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/Ar mixed gas, having the partial pressure of ozone/oxygen mixed gas of 200Torr and the partial pressure of argon gas of 560Torr, is fed into the quartz pipe 1, and an oxidizing operation is conducted at the substrate temperature of 800°C for thirty minutes.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-129632

(43) 公開日 平成9年(1997)5月16日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/316			H 0 1 L 21/316	Λ
29/78			29/78	3 0 1 C

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-287484

(22) 出願日 平成7年(1995)11月6日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号

(72) 発明者 中西 俊郎

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内

(72) 発明者 田村 泰之

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高橋 敬四郎

最終頁に続く

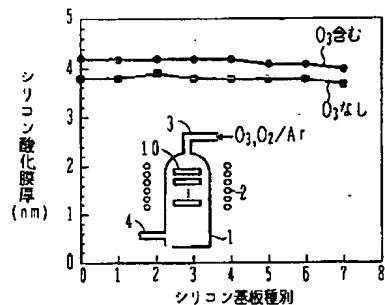
(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

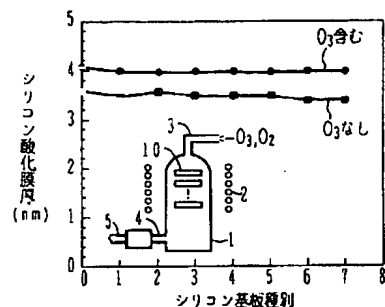
【課題】 T D D B 寿命の長い良質の酸化膜を形成することができる半導体装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 処理対象物の表面を、少なくともオゾンと不活性ガスとを含む混合ガスに、大気圧下で接触させて、該処理対象物の表面を酸化する工程を含む。

(A) アルゴン混合



(B) 減圧雰囲気



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 処理対象物の表面を、少なくともオゾンと不活性ガスとを含む混合ガスに、大気圧下で接触させて、該処理対象物の表面を酸化する工程を含む半導体装置の製造方法。

【請求項2】 前記混合ガスが、さらに酸素ガスを含み、酸素とオゾンの混合ガス中のオゾン濃度が体積割合で100ppb以上である請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】 前記酸化する工程が、さらに、前記処理対象物の表面近傍の前記混合ガスに紫外光を照射する工程を含む請求項1または2に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項4】 表面に自然酸化膜が形成されたシリコン基板を、温度0℃～100℃の条件下で、オゾンを含むガスに接触させ、前記自然酸化膜を改質する工程と、改質された前記自然酸化膜を不活性ガス中で熱処理する工程とを含む半導体装置の製造方法。

【請求項5】 前記自然酸化膜を改質する工程が、減圧雰囲気中で前記シリコン基板を前記オゾンを含むガスに接触させる請求項4に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項6】 前記オゾンを含むガスが、オゾンと酸素ガスとの混合ガスを不活性ガスで希釈したガスである請求項4または5に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項7】 前記自然酸化膜を改質する工程が、さらに、前記シリコン基板の表面近傍の前記オゾンを含むガスに紫外光を照射する工程を含む請求項4～6のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化膜を有する半導体装置の製造方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】半導体集積回路の微細化が進み、論理素子に用いるCMOSにおいては、ゲート酸化膜の厚さを数nm程度まで薄くすることが望まれている。従来、ゲート酸化膜の形成には、ドライ酸素酸化、ウェット酸素酸化、塩酸酸化、ジクロロエチレン(DCE)酸化が用いられてきた。

【0003】ドライ酸素酸化により形成されたシリコン酸化膜においては、膜中の酸素比率が低くなる傾向があり、酸素原子の欠乏により生じたシリコン原子の未結合手が正孔トラップとして働く。このため、経時絶縁破壊(TDD)寿命が短くなる。

【0004】ウェット酸素酸化によるシリコン酸化膜においては、シリコン原子の未結合手が水素原子で終端されるため、TDD寿命が比較的長い。しかし、ホットキャリアによって膜中のSi-HやSi-O-H結合が切断されると電子トラップが発生し、トランジスタの特性変動をもたらす。

【0005】塩酸酸化やDCE酸化によるシリコン酸化膜においては、HClやDCEが分解する際に発生する水素原子や塩素原子が膜中に取り込まれるため、ウェット酸素酸化によるシリコン酸化膜と同様にトランジスタの特性変動をもたらし易い。

【0006】正孔トラップと電子トラップとを共に減少させるためには、水分を含まないドライな雰囲気中で、強力な酸化剤を用いて酸化することが有効である。オゾン酸化はその一つの手法であり、オゾン酸化によって形成されたシリコン酸化膜は、比較的長いTDD寿命と、高いホットキャリア耐性を有する。しかし、オゾンは酸化時の熱によって容易に酸素ガスに分解し、大気圧下においてはオゾン濃度がppbオーダーまで低下してしまう。

【0007】酸化時のオゾンの分解を抑制しオゾン濃度を高く維持するために、減圧雰囲気中で酸化を行ったり、ランプ加熱を用いたりする方法が提案されている。酸化時の雰囲気を減圧雰囲気とすると、オゾン分子同士の衝突確率が低くなるため、オゾン分子の分解が抑制される。また、ランプ加熱にすると、オゾンガス自体の加熱を抑制できるため、オゾン分子の分解が抑制される。

**【0008】**

【発明が解決しようとする課題】上記のように、オゾンを用いた酸化において、酸化中の雰囲気を減圧雰囲気とすると、オゾン濃度の低下を抑制できるが、反応容器にガス排気系を取り付ける必要があり、装置が大型化する。特に、シリコン基板の大口径化に対応して装置も大型化するため、大口径化に適さない。

【0009】また、加熱方法をランプ加熱にすることによってもオゾン濃度の低下を抑制できるが、ランプ加熱ではシリコン基板の全面を均一に加熱することが困難である。さらに、ランプ加熱はバッチ処理に不向きであり枚葉処理にする必要があるため、スループットが低くなる。

【0010】本発明の目的は、TDD寿命の長い良質の酸化膜を形成することができる半導体装置の製造方法を提供することである。

**【0011】**

【課題を解決するための手段】本発明の一観点によると、処理対象物の表面を、少なくともオゾンと不活性ガスとを含む混合ガスに、大気圧下で接触させて、該処理対象物の表面を酸化する工程を含む半導体装置の製造方法が提供される。

【0012】オゾンに不活性ガスを混合しているため、全圧を大気圧とし、オゾンの分圧を所望の圧力に維持することができる。オゾンの分圧を低くすればする程、オゾン分子同士の接近確率が低下する。このため、オゾンの解離を抑制し、オゾン濃度を高く維持することが可能になる。オゾン濃度を高くすることにより、良質の酸化膜を形成することができる。

【0013】本発明の他の観点によると、前記混合ガスが、さらに酸素ガスを含み、酸素とオゾンの混合ガス中のオゾン濃度が体積割合100ppb以上である半導体装置の製造方法が提供される。

【0014】オゾンガスは、通常酸素ガスと混合した状態で存在する。混合ガス中のオゾン濃度を100ppb以上とすることにより、より良質な酸化膜を形成することができる。

【0015】本発明の他の観点によると、前記酸化する工程が、さらに、前記処理対象物の表面近傍の前記混合ガスに紫外光を照射する工程を含む半導体装置の製造方法が提供される。

【0016】紫外光を照射することにより、酸素ガス中にオゾンを生成することができる。このため、オゾン濃度を高めることができる。本発明の他の観点によると、表面に自然酸化膜が形成されたシリコン基板を、温度0℃～100℃の条件下で、オゾンを含むガスに接触させ、前記自然酸化膜を改質する工程と、改質された前記自然酸化膜を不活性ガス中で熱処理する工程とを含む半導体装置の製造方法が提供される。

【0017】自然酸化膜をオゾンに接触させることにより、自然酸化膜を改質し、良質な膜にすることができる。また、接触時の温度を温度0℃～100℃とすることにより、自然酸化膜の下処理対象物表面の酸化を抑制できるため、酸化膜の厚さを薄く維持したまま改質することができる。

【0018】本発明の他の観点によると、前記自然酸化膜を改質する工程が、減圧雰囲気中で前記シリコン基板を前記オゾンを含むガスに接触させる半導体装置の製造方法が提供される。

【0019】減圧雰囲気とすることにより、オゾンの分解を抑制し、オゾン濃度を高く維持することができる。本発明の他の観点によると、前記オゾンを含むガスが、オゾンと酸素ガスとの混合ガスを不活性ガスで希釈したガスである半導体装置の製造方法が提供される。

【0020】オゾンと酸素ガスとの混合ガスを不活性ガスで希釈することにより、オゾンの分解を抑制し、オゾン濃度を高く維持することが可能になる。本発明の他の観点によると、前記自然酸化膜を改質する工程が、さらに、前記シリコン基板の表面近傍の前記オゾンを含むガスに紫外光を照射する工程を含む半導体装置の製造方法が提供される。

【0021】紫外光を照射することにより、オゾン濃度を高めることができる。

【0022】

【発明の実施の形態】まず、オゾン分子( $O_3$ 分子)が分解して酸素分子( $O_2$ 分子)に変わる要因について考察する。オゾンは、

【0023】

【化1】 $O_3 \rightarrow O_2 + O \quad \dots (1)$

$O + O_3 \rightarrow 2O_2 \quad \dots (2)$

の反応過程で分解することが知られている。反応式(1)の反応速度定数 $k_1$ は、

【0024】

【数1】

$k_1 = A \times \exp(-E_{a1}/RT) \quad \dots (3)$

で表される。ここで、 $A$ は頻度因子と呼ばれる比例定数( $10^{15.7}$ )、 $E_{a1}$ は活性化エネルギー( $2.4 \text{ kcal/mol}$ )、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度である。従って、反応温度が決まれば反応速度定数 $k_1$ も一意に定まる。

【0025】反応式(2)の反応速度定数 $k_2$ は、

【0026】

【数2】

$k_2 = pZ \times \exp(-E_{a2}/RT) \quad \dots (4)$

で表される。ここで、 $p$ は立体因子と呼ばれる比例定数、 $E_{a2}$ は活性化エネルギー( $4.1 \text{ kcal/mol}$ )、 $Z$ は1秒間に $O$ ラジカルと $O_3$ 分子が衝突する回数である。

【0027】反応式(2)の反応が生じるためには、酸素( $O$ )ラジカルが必要とされる。酸素分子の分解により $O$ ラジカルが生じるが、この場合の活性化エネルギーは $494 \text{ kJ/mol}$ である。これに対し、反応式(1)における $O_3$ 分子の活性化エネルギーは $95 \text{ kJ/mol}$ であり、 $O_2$ 分子の分解のための活性化エネルギーよりもかなり小さい。従って、 $O_2$ と $O_3$ の混合ガス中において実質的に $O$ ラジカルの供給は反応式(1)の反応によって行われる。

【0028】このため、 $O$ ラジカルと $O_3$ 分子が衝突するためには、 $O_3$ 分子同士が接近する必要がある。 $O_3$ 分子同士の接近確率を低減させることができれば、式(4)における衝突回数 $Z$ を小さくすることができると考えられる。 $O_2$ と $O_3$ の混合ガスを減圧することにより、 $O_3$ 分子同士の接近確率を低減させることができるが、既に述べたように減圧のための排気系が必要となるため装置が大型化してしまう。

【0029】また、ドライ $O_2$ で酸化を行うと酸化膜中の酸素比率が低下する傾向があるため、良好な酸化膜を形成するためには、 $O_2$ ガスで酸化を行うよりも、 $O_3$ ガスで酸化を行う方が好ましい。従って、酸化雰囲気中の $O_2$ ガス分圧に対する $O_3$ ガス分圧の比を大きくすることが好ましい。

【0030】以下、上記考察に基づいた本発明の第1の実施例について説明する。図1(A)中に、本実施例で用いた酸化装置の概略断面図を示す。石英管1が縦型抵抗加熱ヒータ2の加熱空間内に配置されている。石英管1の上方に設けられたガス導入管3から反応ガスが導入され、下方に設けられたガス排出管4から外部に排出される。酸化時には、石英管1内にシリコン基板10が装填される。

【0031】面方位(100)、導電型がp型のシリコン基板の表面を、アンモニア、過酸化水素水、弗酸及び硝酸で洗浄する。洗浄後のシリコン基板10を石英管1内に装填して加熱し、基板温度を800℃とする。なお、本実施例においては、同時に8枚のシリコン基板10を装填して酸化を行った。

【0032】アルゴンガス及び酸素ガスを-90℃以下まで冷却して純化する。純化された酸素ガスをオゾナイザに供給してオゾンを生じ、オゾン濃度4〜5体積%の混合ガスを得る。オゾンと酸素の混合ガスの分圧が200Torr、アルゴンガスの分圧が560Torrになるよう混合したO<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/Ar混合ガスを石英管1内に供給する。基板温度800℃で30分間の酸化を行った後、O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/Ar混合ガスの供給を停止して酸化炉内をアルゴンガスで置換する。シリコン基板10を降温して石英管1から取り出す。

【0033】図1(A)は、上記第1の実施例による方法で形成したシリコン酸化膜の膜厚を、O<sub>3</sub>を含まないO<sub>2</sub>/Ar混合ガスを用いて形成した場合と比較して示す。図中の記号●は上記第1の実施例による方法で形成した場合、記号■は酸素分圧200Torr、アルゴン分圧560TorrのO<sub>2</sub>/Ar混合ガスを用いて形成したシリコン酸化膜の膜厚を示す。なお、その他の条件は上記第1の実施例と同一である。横軸は酸化したシリコン基板の種別を表し、酸化炉1に装填されたシリコン基板10に上から順番に0〜7の番号を付して示している。縦軸はシリコン酸化膜の膜厚を単位nmで表す。

【0034】図1(B)は、上記第1の実施例により形成したシリコン酸化膜との比較のために、減圧雰囲気中で形成したシリコン酸化膜の膜厚を示す。ガス排気管4に拡散ポンプ5を取り付けて石英管1内を圧力200Torrの減圧雰囲気として酸化を行った。図中の記号●は、オゾン濃度4〜5体積%のO<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>混合ガスを用いた場合、記号■はO<sub>2</sub>ガスのみを用いた場合を示す。

【0035】図1(A)、(B)に示すように、シリコン基板の装填位置の違いによる膜厚差はほとんど無い。アルゴンを含む混合ガスを用いて大気圧下で酸化する場合、O<sub>3</sub>ガスを生成させて酸化したシリコン酸化膜の膜厚が、O<sub>2</sub>ガスのみで酸化した酸化膜の膜厚よりも約0.4nm程度厚い。また、減圧雰囲気中で酸化する場合、その差は約0.5nmである。

【0036】このように、アルゴンを含む大気圧下で酸化する場合と、減圧雰囲気中で酸化する場合との、O<sub>3</sub>の有無によるシリコン酸化膜の膜厚差はほぼ等しい。このことから、アルゴンを含む大気圧雰囲気中のO<sub>3</sub>濃度は、減圧雰囲気の場合のO<sub>3</sub>濃度とほぼ同等と考えられる。すなわち、O<sub>3</sub>とO<sub>2</sub>の混合ガスをアルゴンガスで希釈することにより、減圧する場合と同様に、O<sub>3</sub>分子の消滅が抑制されていると考えられる。

【0037】両者とも、O<sub>3</sub>ガスの分圧は8Torr〜

10Torr程度ありほぼ等しい。O<sub>3</sub>ガスの分圧が等しければ、O<sub>3</sub>分子同士の接近確率もほぼ等しいと考えられる。式(4)からも、O<sub>3</sub>分子同士の接近確率が同等であれば、O<sub>3</sub>濃度もほぼ同等であると推測される。

【0038】また、アルゴンを含む大気圧下で酸化した場合のシリコン酸化膜の基板面内の膜厚の3σの範囲内のばらつきは、0.3nm以内であった。図2は、シリコン酸化膜の経時絶縁破壊耐性を示す。横軸はシリコン酸化膜を流れた累積電荷量を単位C/cm<sup>2</sup>で表し、縦軸は絶縁破壊したサンプルの割合を単位%で表す。

【0039】以下、測定に用いたサンプルの作製方法を説明する。シリコン基板表面に厚さ250nmのフィールド酸化膜を形成し、その後厚さ5nmの犠牲酸化を行い表面を清浄化する。次に、上記第1の実施例による方法で厚さ4nmのシリコン酸化膜を形成する。シリコン酸化膜上に、CVDにより、成長温度450℃で厚さ180nmのアモルファスシリコン層を形成する。このアモルファスシリコン層をパターニングして面積1.0×10<sup>-4</sup>cm<sup>2</sup>の電極を形成する。このようにして、MOS構造のダイオードが得られる。このMOSダイオードに100mA/cm<sup>2</sup>の電流を流し、絶縁破壊が生ずるまでに流れた累積電荷量を測定した。

【0040】図中の破線は、O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/Ar混合ガスを用いて酸化した場合、実線はO<sub>2</sub>/Ar混合ガスを用いて酸化した場合を示す。O<sub>2</sub>/Ar混合ガスを用いて酸化したシリコン酸化膜は、累積電荷量が約1C/cm<sup>2</sup>になるまでに約50%のサンプルが絶縁破壊した。これに対し、O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/Ar混合ガスを用いて酸化したシリコン酸化膜は、累積電荷量が約1C/cm<sup>2</sup>になっても絶縁破壊したサンプルはなかった。

【0041】O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/Ar混合ガスを用いて酸化したシリコン酸化膜が50%破壊に至までの累積電荷量は、O<sub>2</sub>/Ar混合ガスを用いて酸化したシリコン酸化膜のそれの約30倍であった。このように、O<sub>3</sub>ガスを用いて酸化することにより、絶縁破壊しにくい良好なシリコン酸化膜を形成することができる。これは、O<sub>3</sub>ガスの作用により、シリコン酸化膜中に酸素欠陥が発生しにくくなるためと考えられる。従って、正孔トラップとして作用するSiの未結合手の少ない良質な膜を得ることが可能になる。

【0042】上記第1の実施例では、O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/Ar混合ガスの圧力を大気圧としているため、酸化装置に排気系を設置する必要がなく、装置の大型化を防止する点で有効である。

【0043】また、Arガスを混合してO<sub>3</sub>ガスの分圧を低下させ、O<sub>3</sub>分子同士の接近確率を低減させている。O<sub>3</sub>ガスとO<sub>2</sub>ガスのみを混合して大気圧にすると、O<sub>3</sub>ガスの絶対分圧を高くすることができるが、O<sub>2</sub>ガスの分圧も高くなる。Arガスを混合することにより、O<sub>2</sub>ガス分圧に対するO<sub>3</sub>ガス分圧の比を大きくす

ることができる。 $O_2$  ガスによる酸化が抑制され、 $O_3$  ガスによる酸化が促進されるため、良質な膜を形成することができる。

【0044】なお、上記第1の実施例では、酸素とオゾンの混合ガス中のオゾンの濃度を4～5体積%とした場合を説明したが、オゾン濃度を変えてもよい。十分な効果を得るためには、 $O_2$  と  $O_3$  の混合ガス中の  $O_3$  の濃度を体積割合で100ppb以上とすることが好ましい。

【0045】また、上記第1の実施例では、酸素とオゾンの混合ガスの分圧が200Torrになる条件で酸化する場合を説明したが、その他の圧力としてもよい。例えば、酸素とオゾンの混合ガスの分圧を50Torrとしてもよく、体積割合で100ppb以上としてもよい。

【0046】上記第1の実施例では、シリコン基板を酸化する場合を説明したが、 $O_3$  ガスを用いて良質な酸化膜を得ることができる材料であれば、第1の実施例はシリコン以外の材料を酸化する場合にも有効である。

【0047】また、上記第1の実施例では、 $O_3$  と  $O_2$  の混合ガスにArガスを混合する場合を説明したが、Arガス以外の不活性ガスを混合してもよい。ここで、不活性ガスとは、処理対象物を酸化せず、かつ処理温度及び処理圧力下において  $O_3$  と反応しないガスをいうものとする。例えば、He、Ne等の希ガス、または  $N_2$  ガス等を用いてもよい。

【0048】また、上記第1の実施例は、アンモニアガスを用いてシリコン基板を窒化してSiN膜を形成する場合、あるいはアンモニアガスや  $N_2O$  ガス等を用いてシリコン基板を酸化窒化してSiON膜を形成する場合にも適用できる。 $O_3$  を含む混合ガスをSiN膜、SiON膜にさらすことによってSiN膜あるいはSiON膜中の未結合手にO原子を結合させ、またはH原子をO原子に置換して膜中のトラップを減少させることができるであろう。

【0049】次に、図3～図5を参照して、第2の実施例を説明する。図3は、第2の実施例で使用する酸化装置の概略を示す断面図である。反応容器21内に基板載置台25が配置されており、酸化処理時には、その上面にシリコン基板30が載置される。反応容器21の外部に、シリコン基板30に対向するように加熱用のハロゲンランプ22が配置されている。反応容器21には、反応ガス導入管23とガス排出管24が取り付けられている。

【0050】反応容器21の図中右側の側面は、紫外光を透過させる石英窓21aで構成されている。紫外線ランプ26から放射された紫外光が、反射鏡27により反射されて石英窓21aを透過し、反応容器21内に照射される。

【0051】次に、第2の実施例による酸化方法を説明

する。シリコン基板を硫酸と過酸化水素水との混合液に5分間浸漬する。その後、10分間の純水リンスを行い、弗化水素溶液に1分間浸漬する。10分間の純水リンスを行い、硝酸に10分間浸漬し、再度10分間の純水リンスを行う。

【0052】上記の手順でウェット洗浄したシリコン基板30を図3の基板載置台25上に載置する。反応容器21内に  $O_3$  ガス濃度4～5体積%の  $O_2$  と  $O_3$  の混合ガスを導入し、シリコン基板30の表面を大気圧下で10分間  $O_2$  と  $O_3$  の混合ガスに接触させる（以下、シリコン基板を  $O_3$  と  $O_2$  の混合ガスに接触させる処理を「 $O_3$  処理」と呼ぶ）。その後、反応容器21内を大気圧のArガスで置換し、温度800℃で5分間の熱処理を行う。

【0053】このようにして形成したシリコン酸化膜の表面上に面積0.105cm<sup>2</sup>のポリシリコン電極を形成してMOSダイオードを構成し、シリコン基板とポリシリコン電極間に電圧を印加して絶縁破壊耐性を測定した。

【0054】図4(A)は、シリコン酸化膜の絶縁破壊耐性を示すヒストグラムである。横軸は印加電界を単位MV/cmで表し、縦軸は絶縁破壊したサンプル数の割合を単位%で表す。参考のために、図4(B)にウェット洗浄と  $O_3$  処理のみを行ったシリコン酸化膜、図4(C)にウェット洗浄と熱処理のみを行ったシリコン酸化膜、及び図4(D)にウェット洗浄のみを行って形成された自然酸化膜の絶縁破壊耐性を示す。

【0055】ウェット洗浄のみを行って形成された自然酸化膜の膜厚は、約1.5nmであり、その後  $O_3$  処理、熱処理を行っても膜厚は増加しなかった。なお、本明細書において、自然酸化膜とは、溶液中あるいは室温における大気中でSi表面に形成されたシリコン酸化膜をいうものとする。

【0056】図4(D)に示すように、ウェット洗浄のみを行って形成された自然酸化膜の場合には、15%程度の初期不良があった。これは、ピンホール等によるものと考えられる。また、絶縁破壊耐性は8.5～12.5MV/cmの範囲であった。これに対し、 $O_3$  処理または熱処理を行ったシリコン酸化膜の場合には、初期不良率が低減し、絶縁破壊耐性も11～12.5MV/cmの範囲まで改善された。

【0057】図4(A)に示すように、 $O_3$  処理と熱処理の両方を行った場合には、初期不良の発生は無く、絶縁破壊耐性も11.5～12.5MV/cmの範囲までさらに改善された。

【0058】図5は、MOSダイオードのリーク電流を示す。横軸は印加電圧を単位Vで表し、縦軸はリーク電流密度を単位A/cm<sup>2</sup>で表す。曲線a、b、c及びdは、それぞれ図4(A)、(B)、(C)及び(D)に示すシリコン酸化膜を用いたMOSダイオードのリーク

電流密度を示す。

【0059】ウェット洗浄のみによって形成された自然酸化膜を用いたMOSダイオードのリーク電流密度が最も大きい。ウェット洗浄に加えて熱処理または $O_3$ 処理を行った場合には、リーク電流密度が減少し、熱処理と $O_3$ 処理の両方を行った場合にリーク電流密度が最小になる。

【0060】 $O_3$ 処理と熱処理を行うと、シリコン酸化膜の絶縁破壊耐圧が向上し、リーク電流密度が低減する理由は以下のように考察される。理想的なシリコン酸化膜においては、Si原子の4本の結合手のすべてにO原子が結合している。しかし、ウェット洗浄等を行って形成された自然酸化膜中には、Si原子同士が直接結合したサブオキサイドと呼ばれる結合の不完全な領域が存在する。また、自然酸化膜中には、多くの歪が発生している。このサブオキサイド及び歪のために、自然酸化膜の絶縁破壊耐圧が低下し、リーク電流が増加する。

【0061】 $O_3$ 処理を行うと、自然酸化膜中のサブオキサイドがほぼ完全に酸化されると考えられる。なお、第2の実施例では、基板温度 $20^{\circ}C$ で $O_3$ 処理を行うため、自然酸化膜下のシリコン基板表面を酸化しない。従って、基板表面の酸化膜厚を増加させることなくサブオキサイドを消滅させることができる。また、熱処理を行うと、自然酸化膜中の歪が除去されると考えられる。従って、 $O_3$ 処理と熱処理を行うことにより、シリコン酸化膜の膜質が改善され、絶縁破壊耐性が向上しリーク電流が低減すると考えられる。

【0062】このように、基板温度 $20^{\circ}C$ 程度の室温領域で $O_3$ 処理を行い、その後不活性ガス雰囲気中で熱処理を行うことにより、自然酸化膜と同等の厚さで、かつ良質のシリコン酸化膜を形成することができる。

【0063】なお、上記実施例では、 $O_3$ 処理を基板温度 $20^{\circ}C$ で行う場合を示したが、実質的に自然酸化膜下のシリコン基板を酸化しない温度であればその他の温度でもよい。例えば、基板温度を $0\sim 100^{\circ}C$ として $O_3$ 処理を行ってもよい。また、 $0^{\circ}C$ 以上 $20^{\circ}C$ よりも低い温度で $O_3$ 処理を行ってもよい。

【0064】また上記実施例では、 $O_3$ 処理を行う圧力を大気圧としたが、減圧雰囲気としてもよい。例えば、図3の反応容器21内の圧力を $10\text{Torr}$ として $O_3$ 処理を行ってもよい。また、 $O_3$ と $O_2$ の混合ガスにArガス等の不活性ガスを混合してもよい。例えば、 $O_3$ と $O_2$ の混合ガスを $1\text{リットル}/\text{min}$ の流量で、Arガスを $4\text{リットル}/\text{min}$ の流量で供給しながら $O_3$ 処理を行ってもよい。第1の実施例で説明したように、減圧雰囲気にするかまたは不活性ガスを混合することにより、 $O_3$ と $O_2$ の混合ガスの中の $O_3$ 濃度を高めることができる。

【0065】また、 $O_3$ 処理中に、図3に示す紫外線ランプ26を用いて反応容器21内の $O_3$ と $O_2$ の混合ガ

スに紫外光を照射してもよい。紫外光の照射により $O_2$ 分子が $O_3$ 分子に変わるため $O_3$ 濃度を高めることができる。なお、シリコン基板30の表面近傍の混合ガスに紫外光を照射することが好ましい。また、上記第1の実施例においても紫外光の照射が有効であろう。

【0066】また上記第2の実施例では、硫酸、過酸化水素水、純水、弗化水素溶液、及び硝酸を用いてウェット洗浄する場合を示したが、シリコン基板の表面に接触して自然酸化膜を形成する液体であれば、その他の液体を用いてウェット洗浄してもよい。さらには、シリコン基板の表面に自然酸化膜が形成されれば、ウェット洗浄に限らない。例えばドライ洗浄でもよい。

【0067】次に、図6を参照して、上記第2の実施例による方法を用いてMOSトランジスタを作製する方法を説明する。図6(A)に示すように、活性領域をSiN膜(図示せず)でマスクしてシリコン基板40の表面上の一部領域に熱酸化によりフィールド酸化膜41を形成する。SiN膜を除去して第2の実施例で説明したウェット洗浄を行う。

【0068】図6(B)に示すように、ウェット洗浄により活性領域の表面上に自然酸化膜42が形成される。図3に示す反応容器21内の圧力が $10\text{Torr}$ になるように調整しつつ、 $O_3$ 濃度が5体積%の $O_3$ と $O_2$ の混合ガスを10分間供給して自然酸化膜42を改質する。これにより膜厚 $1.5\text{nm}$ 程度の良質なシリコン酸化膜を得ることができる。

【0069】図6(C)に示すように、CVDにより基板表面に多結晶シリコン層43を堆積する。なお、もっと厚いゲート酸化膜を必要と場合には、多結晶シリコン層43を堆積する前に、基板表面を酸化して酸化膜42を所望の厚さまで厚くしてもよい。

【0070】図6(D)に示すように、多結晶シリコン層43をパターニングしてゲート電極43aを形成する。ゲート電極43aをイオン注入のマスクとし、シリコン基板と反対導電型の不純物をイオン注入して、ソース領域44S及びドレイン領域44Dを形成する。

【0071】このようにして、薄くて良質のゲート酸化膜を有するMOSトランジスタを作製することができる。以上実施例に沿って本発明を説明したが、本発明はこれらに制限されるものではない。例えば、種々の変更、改良、組み合わせ等が可能なことは当業者に自明であろう。

【0072】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、良質な酸化膜を形成することができる。これにより、酸化膜を利用した半導体装置の信頼性を向上させることが可能になる。特に、自然酸化膜程度の薄さであって、良好な絶縁破壊耐性及びリーク電流特性等を有する半導体装置を作製することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例により形成したシリコン酸化膜の膜厚、及び従来の減圧雰囲気下により形成したシリコン酸化膜の膜厚を示すグラフである。

【図2】第1の実施例により作製したシリコン酸化膜の絶縁破壊特性を示すグラフである。

【図3】第2の実施例で使用する酸化装置の概略を示す断面図である。

【図4】第2の実施例により形成したシリコン酸化膜の絶縁破壊耐性、及びウェット処理のみ、ウェット処理と $O_3$ 処理のみ、及びウェット処理と熱処理のみによりそれぞれ形成したシリコン酸化膜の絶縁破壊耐性を示すグラフである。

【図5】第2の実施例により形成したシリコン酸化膜のリーク電流密度を、ウェット処理のみ、ウェット処理と $O_3$ 処理のみ、及びウェット処理と熱処理のみによりそれぞれ形成したシリコン酸化膜の絶縁破壊耐性のリーク電流密度と比較して示すグラフである。

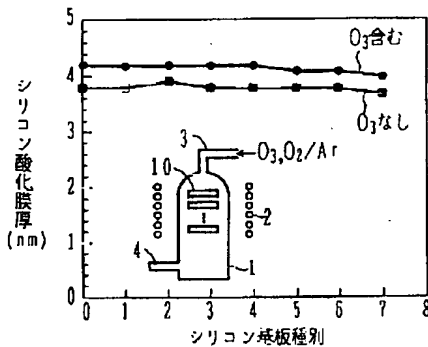
【図6】第2の実施例による方法を用いてMOSトランジスタを作製する方法を説明するための基板の断面図である。

【符号の説明】

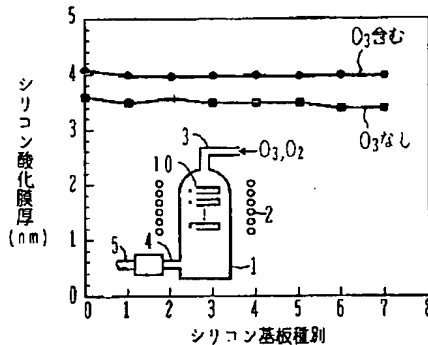
- 1 石英管
- 2 ヒータ
- 3 ガス導入管
- 4 ガス排出管
- 5 拡散ポンプ
- 10 シリコン基板
- 21 反応容器
- 22 ハロゲンランプ
- 23 反応ガス導入管
- 24 ガス排出管
- 25 基板載置台
- 26 紫外線ランプ
- 27 反射鏡
- 30、40 シリコン基板
- 41 フィールド酸化膜
- 42 自然酸化膜
- 43 多結晶シリコン層
- 43a ゲート電極
- 44S ソース領域
- 44D ドレイン領域

【図1】

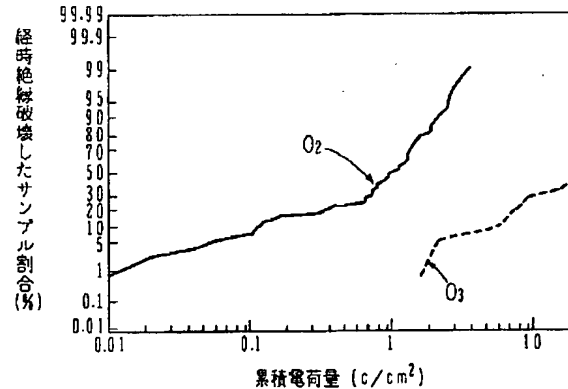
(A) アルゴン混合



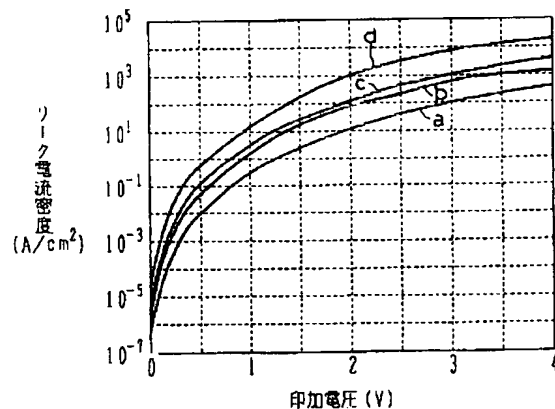
(B) 減圧雰囲気



【図2】



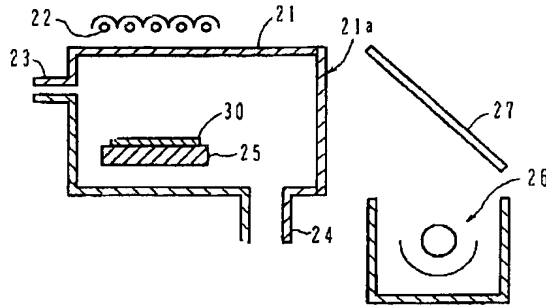
【図5】



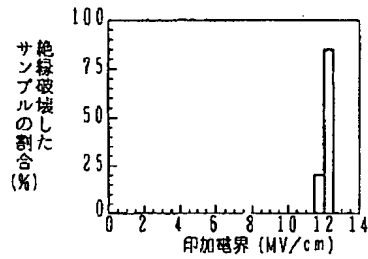
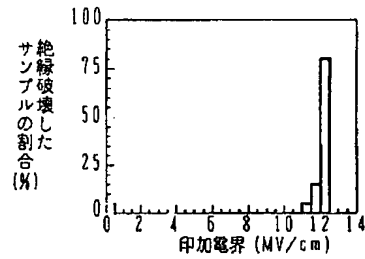


【図3】

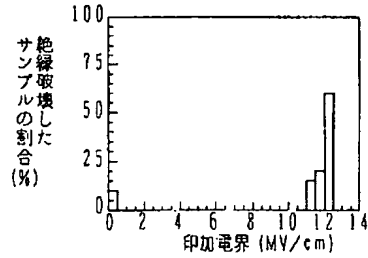
第2の実施例



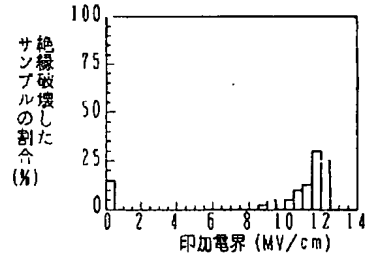
【図4】

(A) ウェット洗浄+O<sub>3</sub>処理+熱処理(B) ウェット洗浄+O<sub>3</sub>処理のみ

(C) ウェット洗浄+熱処理のみ



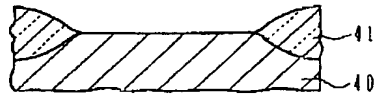
(D) ウェット洗浄のみ



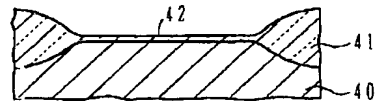
【図6】

MOSトランジスタ

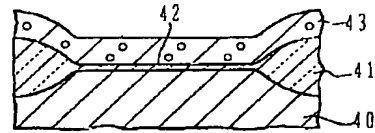
(A)



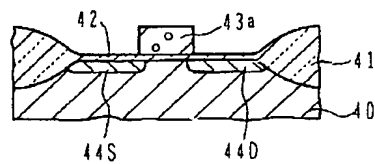
(B)



(C)



(D)




---

フロントページの続き

(72)発明者 大久保 聡  
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内

(72)発明者 渡辺 悟  
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内

(72)発明者 入野 清  
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内